第 28 卷 第 5 期
2016年9月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.5
Sep. 2016

2A12-T4铝合金在盐雾环境下的腐蚀行为与腐蚀机理研究

李 一[1] 林德源[2] 陈云翔[2] 郑 勇[1]

1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 210016;
2. 国网福建省电力有限公司电力科学研究院 福州 350007

摘要: 采用失重法、扫描电镜 (SEM)、X射线衍射仪 (XRD) 和电化学技术研究了2A12-T4铝合金在盐雾环境下的腐蚀规律及机理。结果表明:2A12-T4铝合金的腐蚀失重量与腐蚀时间符合幂指数函数规律。腐蚀初期,在Cl^-作用下2A12-T4合金发生点蚀,随后点蚀发展为全面腐蚀,电化学腐蚀产生大量$Al(OH)_3$导致疏松腐蚀产物层增厚;腐蚀中、后期,外层腐蚀产物发生脱落,剩余致密堆叠的腐蚀产物层。电化学测试表明,随着腐蚀时间的延长,2A12-T4合金的自腐蚀电流密度先减小后增大再减小,容抗弧先收缩后扩大,最后略有收缩。

关键词: 2A12-T4铝合金 盐雾腐蚀 腐蚀产物 腐蚀机理

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)05-0455-06

Corrosion Behavior of 2A12-T4 Al-alloy in Salt-spray Environment

LI Yi[1], LIN Deyuan[2], CHEN Yunxiang[2], ZHENG Yong[1]

1. School of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;
2. State Grid Fujian Electric Power Research Institute, Fuzhou 350007, China

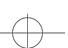
Abstract: The corrosion behavior of 2A12-T4 Al-alloy in salt-spray environment was studied by means of mass loss method, electrochemical test, scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the relationship between the corrosion induced mass loss and corrosion time was in accordance with power rule. At the initial corrosion stage, pitting corrosion occurred under the action of Cl^-, then pitting corrosion turned to be overall corrosion, and the scale of corrosion products composed of $Al(OH)_3$ was loose and thickened with time. During the middle and later corrosion stages, the outer portion of corrosion product spalled off, while the residual portion of corrosion product scale became compact. With the increasing corrosion time, I_{corr} decreased firstly, then increased and finally decreased again. In the meantime, capacitive reactance arc shrunk firstly, then expanded, and finally shrunk slightly.

Key words: 2A12-T4 aluminum alloy, salt-spray, corrosion product, corrosion mechanism

1 前言

随着近代冶金工业与制造业的发展,传统的钢铁材料被越来越多的有色金属材料所替代。铝合金因其具有强度高、密度小、可机加工性好、力学性能优异、耐蚀性良好等一系列优点[1,2],在国民经济建设与国防建设中得到了广泛应用。铝合金共具有8个系列,2A12铝合金属于其中的Al-Cu-Mg系。由于

定稿日期: 2016-04-16
基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目和国网福建省电力有限公司电力科学研究院科研专项经费项目 (SGTYHT/14-JS-191) 资助
作者简介: 李一,男,1992年生,硕士生
通讯作者: 郑勇,E-mail:yzheng_only@263.net,研究方向为金属材料腐蚀与防护和金属基复合材料
DOI: 10.11903/1002.6495.2016.090



2A12铝合金导电性优良，且可以通过T4热处理 (固溶处理+自然时效) 获得较高的强度，因此使其在电力传输领域得到了大量的应用，如被用于制造设备线夹、母线金具等[3]。但在沿海地区的海洋大气环境中，因相对湿度较高且富含海盐粒子，在该环境下服役的2A12-T4铝合金腐蚀敏感性得到极大提升，极易发生腐蚀破坏,从而影响地方电网的正常运行，进而对地方居民的正常生活用电与地方企业的工业生产造成巨大影响。因此探究2A12-T4铝合金在海洋大气环境下的腐蚀破坏机理具有重要意义。

目前国内外开展了大量铝合金腐蚀破坏的相关研究，如文献[4-6]研究了不同加速腐蚀实验方法下2A12铝合金的腐蚀行为规律；文献[7-10]研究了相对湿度、温度、大气污染物和Cl^-浓度等环境因素对2A12、AA6201铝合金腐蚀行为及腐蚀机理的影响；文献[11-13]则对7A04、2A12等铝合金进行了户外暴露实验，得出了自然环境下铝合金的腐蚀规律及腐蚀机理。上述研究主要探讨了腐蚀环境因素对铝合金腐蚀行为的影响，而关于2A12-T4铝合金在海洋大气环境下的腐蚀行为规律与腐蚀机理的专门研究却鲜见报道，因此本文通过中性盐雾实验模拟海洋大气环境，探究了2A12-T4铝合金在盐雾环境下的腐蚀行为规律与腐蚀机理。

2 实验方法

实验用2A12-T4铝合金的化学成分 (质量分数，%) 为：Cu 4.27，Mg 1.56，Mn 0.63，Fe 0.31，Si 0.28，Zn 0.17，Ti 0.026，Al余量。失重法所用试样尺寸为30 mm×25 mm×5 mm，试样经砂纸打磨，无水乙醇超声清洗，在烘箱中放置24 h后用精度为0.1 mg的电子天平称取重量。电化学测试以及腐蚀形貌观察所用试样尺寸为10 mm×10 mm×5 mm，试样用环氧树脂封装后经砂纸打磨、金刚石抛光，再通过无水乙醇超声清洗后置于干燥箱中烘干待用。

中性盐雾实验依照GB/T10125在SK-60M盐雾试验机中进行，5%NaCl (质量分数，中性) 溶液连续盐雾，pH值为6.5~7.2，箱体温度为35 ℃±2 ℃。试样置于箱体内，工作面与垂直方向呈20°。盐雾腐蚀到达预定时间后取出试样，30 mm×25 mm×5 mm试样经80 ℃的50 mL H_3PO_4+20 g CrO_3+1 L H_2O溶液除锈，干燥后称重计算失重；10 mm×10 mm×5 mm试样进行腐蚀形貌观察与电化学测试。

采用金相显微镜对腐蚀不同时间后试样的腐蚀形貌进行观察，并采用HITACHI S-4800扫描电子显微镜 (SEM) 观察腐蚀产物的二次电子形貌像，其工作电压为3 kV。用D8 ADVANCE X射线衍射仪 (XRD) 分析试样表面腐蚀产物的物相组成。

用CHI750C电化学工作站进行电化学测试，测试采用三电极体系，Pt电极为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极，电解质溶液为3.5%(质量分数) NaCl溶液。极化曲线测试的扫描范围为−0.9 V至−0.35 V，扫描速度5 mV/s，电化学阻抗谱 (EIS) 测试的频率范围为10^5~10^{-2} Hz，施加的正弦扰动波的幅值为5 mV。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀动力学

图1为盐雾环境下2A12-T4铝合金的腐蚀失重量与腐蚀时间的关系曲线。由图1可知腐蚀失重量随腐蚀时间的延长逐渐增大，但腐蚀速度逐渐减小；对曲线进行拟合，拟合结果见式 (1)，拟合所得相关系数为0.997，与1十分接近，说明拟合合理。式中的幂指数值受材料特性和环境因素影响，可以反映锈层对基体的保护性，当其小于1时锈层对基体具有保护作用，当其大于1时锈层促进基体的腐蚀。本文所得幂指数值为0.61，说明2A12-T4的腐蚀产物对腐蚀进程具有一定的阻碍作用。

$$W = 0.46t^{0.61} \tag{1}$$

式中：W为腐蚀失重量 (g/m²)，t为腐蚀时间 (h)。

3.2 微观腐蚀形貌

图2为2A12-T4铝合金腐蚀不同时间后的金相显微照片。从图2可以看出，腐蚀初期，腐蚀产物主要为点蚀生成的黑色颗粒 (图2a)，其在铝合金表面弥散分布；随着腐蚀时间的延长，部分点蚀继续发展，腐蚀产物颗粒厚度增加、半径加大形成鼓包 (图2b)，同时新形成的点蚀产物颗粒相互汇聚，形成局部薄层 (图2c)；腐蚀产物覆盖面积不断扩大，致使铝

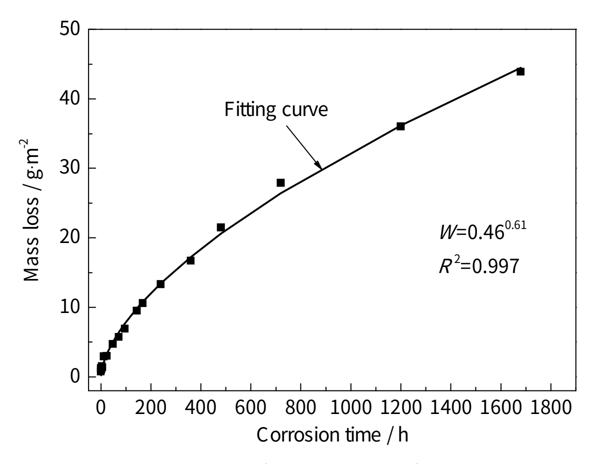


图1 2A12-T4铝合金的腐蚀失重量与腐蚀时间的关系曲线

Fig.1 Relationship between mass loss and corrosion time of 2A12-T4 aluminum alloy

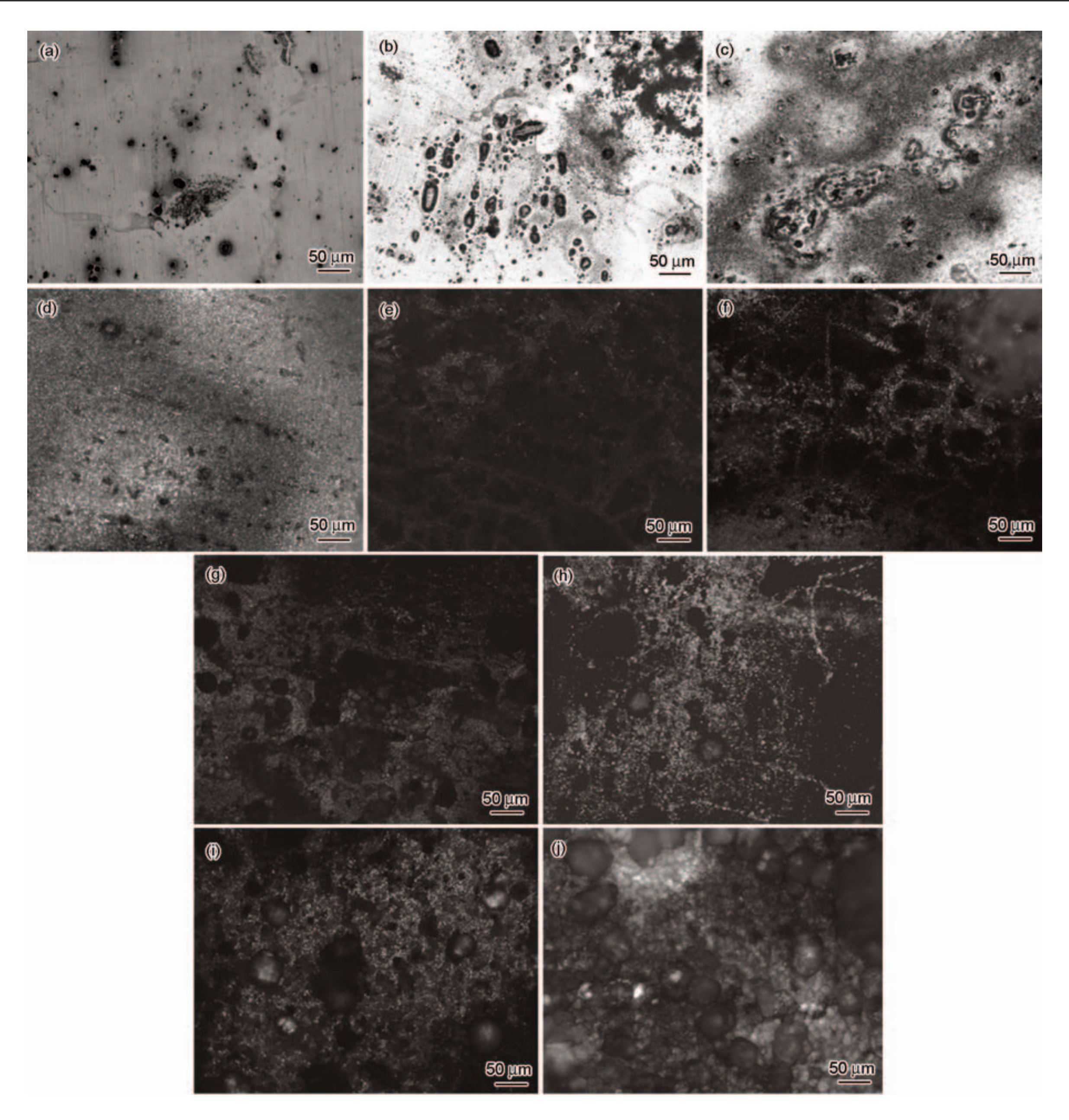


图2 2A12-T4铝合金经不同腐蚀时间后的金相显微照片

Fig.2 Metallographic micrographs of 2A12-T4 aluminum alloy after corrosion for 1 h (a); 4 h (b); 24 h (c); 3 d (d); 6 d (e); 10 d (f); 20 d (g); 30 d (h); 50 d (i) and 70 d (j)

合金表面完全被疏松腐蚀产物层覆盖 (图2d)。当腐蚀产物覆盖整个表面后，腐蚀由局部腐蚀转变为全面腐蚀，疏松腐蚀产物层逐渐增厚，但因各区域腐蚀发展的速度不同，因此在腐蚀产物层中出现了龟裂 (图2e和f)。腐蚀进一步发展，外层腐蚀产物发生脱落，腐蚀产物层开始减薄并变得致密，同时腐蚀产物鼓包增多、长大 (图2g和h)；最终剩余腐蚀产物为嵌有腐蚀产物鼓包的致密腐蚀产物层 (图2i和j)。

为进一步仔细了解微观腐蚀形貌的变化，采用SEM在二次电子成像模式下对腐蚀不同时间后的2A12-T4进行了观察，其结果如图3所示。由图3可知，腐蚀初期，腐蚀产物主要为颗粒状点蚀产物，且局部发生团聚 (图3a)；腐蚀产物进一步汇聚成片，开始形成树枝状的疏松腐蚀产物薄层 (图3b)，同时部分点蚀颗粒增厚增大，转变为表层疏松的腐蚀产物鼓包 (图3c)，这与金相显微镜观察的结果一致。疏松腐蚀产物表层的空隙促进了腐蚀介质的向内渗透，导致大颗粒腐蚀产物被进一步侵蚀分解，形成了疏松堆叠的多棱、块状腐蚀产物 (图3d)；在表面腐蚀介质液膜的持续作用下，块状腐蚀产物表面的棱角被溶解 (图3e)，开始向疏松堆叠的圆滑、块状腐蚀产物转变 (图3f)。随着腐蚀时间的继续延长，新生腐蚀产物填充于腐蚀产物层间隙内，致使外层结合力差的块状腐蚀产物受挤压而脱落，且使剩余腐蚀产

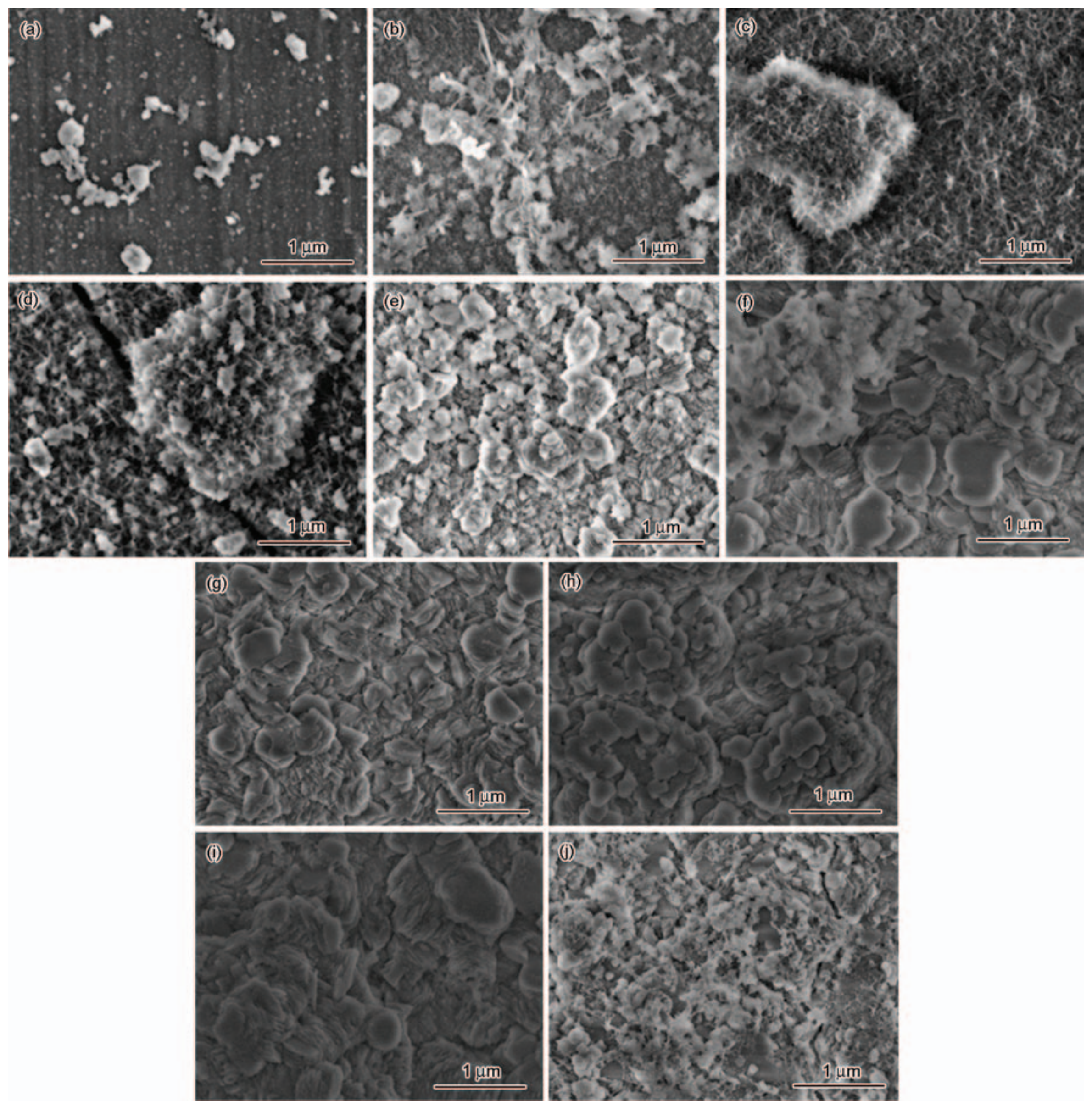


图3 2A12-T4铝合金经不同腐蚀时间后的SEM像

Fig.3 SEM morphologies of 2A12-T4 aluminum alloy after corrosion for 1 h (a); 4 h (b); 24 h (c); 3 d (d); 6 d (e); 10 d (f); 20 d (g); 30 d (h); 50 d (i) and 70 d (j)

物层整体变得致密 (图3g~i)；由于致密腐蚀产物层表面受腐蚀介质的长期冲刷，局部腐蚀产物又出现了溶解 (图3j)。

3.3 腐蚀产物物相分析

对不同腐蚀时间后的典型2A12-T4铝合金试样进行了XRD分析，结果如图4所示。由图4可知，原始2A12-T4铝合金试样的物相中仅包含Al相，腐蚀2 h后形成了腐蚀产物Al_2O_3，Al_2O_3的出现是由于腐蚀初期盐雾在铝合金表面沉积形成液膜，液膜中的Cl^-侵蚀钝化膜，导致钝化膜局部破损暴露出基体Al从而发生点腐蚀；因为基体Al的化学活性比钝化膜的活泼，因此基体Al会优先与液膜中的氧气反应形成Al_2O_3。腐蚀进一步发展到全面腐蚀阶段，在腐蚀6 d后观察到了新的腐蚀产物$Al(OH)_3$，其为电化学腐蚀反应中阳极反应产生的Al^{3+}与阴极反应产生的OH^-相结合所形成。据文献[14]报道，液膜中的Cl^-会逐渐取代$Al(OH)_3$的OH^-从而形成$AlCl_3$，但$AlCl_3$易溶于水，因此只有腐蚀20 d后$AlCl_3$被封闭在腐蚀产物层间隙中时才得以检测出来；同时，腐蚀前期生成的Al_2O_3因在液膜中浸泡时间过长，在腐蚀50 d后吸水转变成了$Al_2O_3 \cdot H_2O$；随后腐蚀时间继续增长到70 d，但腐蚀产物的物相组成不再出现变化。

3.4 电化学测试

对不同腐蚀时间后的典型2A12-T4铝合金进行了极化曲线测试，结果如图5所示，通过测试结果所得的对应电化学参数见表1。如图5和表1所示，不

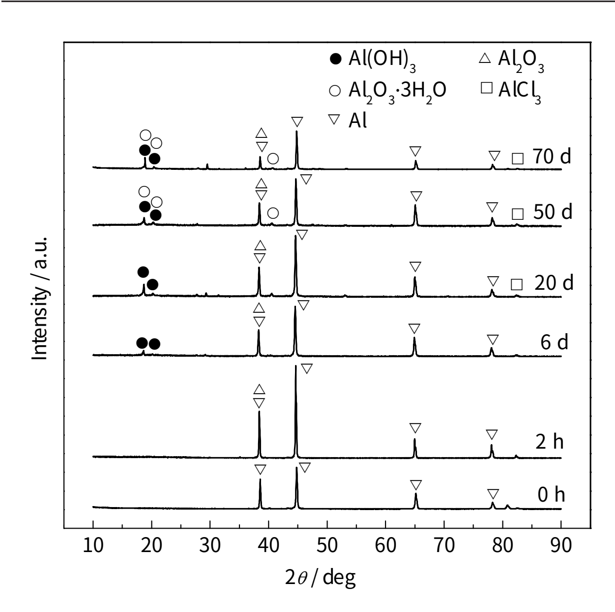


图4 2A12-T4铝合金经不同腐蚀时间后腐蚀产物的XRD谱

Fig.4 XRD spectra of corrosion products of 2A12-T4 aluminum alloy after corrosion for different time

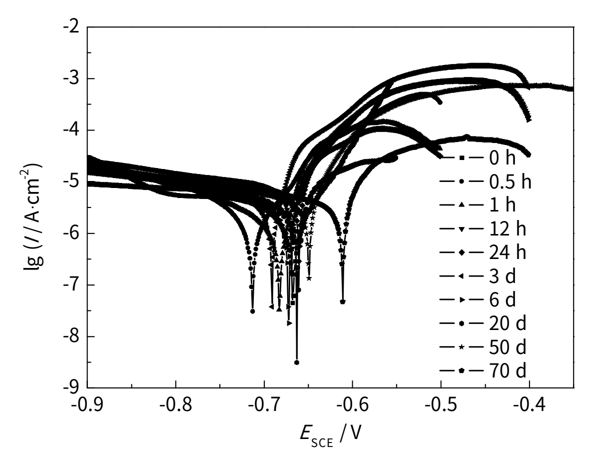


图5 2A12-T4铝合金经不同时间腐蚀后的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of 2A12-T4 aluminum alloy after corrosion for different time

同腐蚀时间后铝合金的腐蚀电位 (E_{corr}) 变化不大，相比原始铝合金试样的腐蚀电位，波动在0.06$V_{VS_{SCE}}$以内。但随着腐蚀时间的延长，腐蚀电流密度 (I_{corr}) 呈现先增大后减小再增大的趋势。腐蚀初期，由于Cl^-对铝合金表面钝化膜的破坏，铝合金发生点腐蚀导致表面钝化膜的阻碍作用减弱，在电化学中表现为I_{corr}的增大；随着腐蚀不断进行，覆盖铝合金整个表面的腐蚀产物层开始形成，且不断增厚，这一过程阻碍了腐蚀介质向基体的渗透，亦减缓了去极化过程中的离子交换，因此腐蚀速度得到降低，I_{corr}开始减小；随着腐蚀的进一步发展，腐蚀产物层的间隙被新生成的腐蚀产物填充，外层腐蚀产物受挤压开始脱落，腐蚀产物层减薄，但残留的腐蚀产物层仍

表1 2A12-T4铝合金经不同时间腐蚀后的极化曲线中的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of 2A12-T4 aluminum alloy after corrosion for different time

Corrosion time	E_{corr} V_{SCE}	I_{corr} 10^{-6} A·cm^{-2}	R_p Ω·cm^2
0 h	-0.668	2.903	8934
0.5 h	-0.713	3.195	8709
1 h	-0.683	7.208	4584
12 h	-0.669	25.09	1584
24 h	-0.661	59.04	1335
3 d	-0.669	25.09	1584
6 d	-0.672	9.236	4216
20 d	-0.663	17.06	4512
50 d	-0.649	19.96	2525
70 d	-0.611	35.65	3243

具有一定的屏蔽作用，因此腐蚀速度得到回升，I_{corr}小幅增加。

对不同腐蚀时间后的典型2A12-T4铝合金试样进行电化学阻抗谱测试，典型试样测试结果如图6所示。由图6中Bode图上相位角峰可知，腐蚀50 d内的腐蚀过程受电极反应过程控制，只有一个峰，即仅有一个状态变量；50 d后出现两个峰，说明在受电极反应过程控制的同时还受到了扩散过程控制。由Nyquist图来看，高中频区均表现为由电荷转移电阻与电双层电容并联所形成的容抗弧，随着腐蚀时间的延长，容抗弧先收缩后扩大，最后略有收缩，这与极化曲线测试中腐蚀电流的变化趋势一致。原始试样由于表面有钝化膜，因此容抗弧较大，阻抗较高；随着液膜中Cl^-的侵蚀，局部钝化膜遭到破坏发生点腐蚀，容抗弧发生收缩，阻抗减小；当腐蚀24 h后点腐蚀发展至最为严重，表面钝化膜几乎全部消失，容抗弧收缩到最小，同时由于钝化膜厚度的大幅减小，因此在低频区出现了感抗弧。腐蚀进一步发展，覆盖铝合金整个表面的腐蚀产物层开始形成，且不断增厚，表现在阻抗谱上为从腐蚀3 d开始的低频区感抗弧消失与高中频区容抗弧持续扩大；腐蚀继续发展，新生腐蚀产物填充于腐蚀产物层的间隙中，腐蚀产物层变得致密，但厚度减小阻碍作用减弱，容抗弧发生收缩。同时，腐蚀50 d后，腐蚀产物层致密达一定程度，腐蚀介质向基体的迁移阻力变大，因此腐蚀介质扩散过程的影响变得明显，容抗弧开始脱离半圆形。

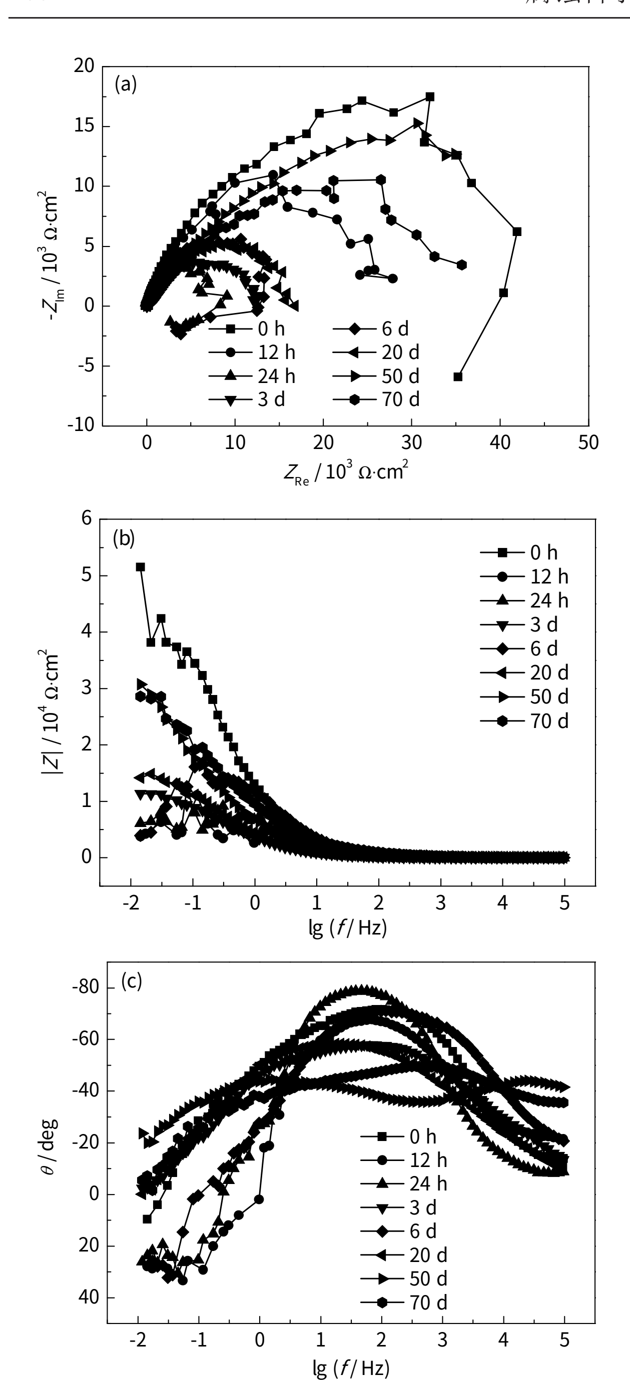


图6 2A12-T4铝合金经不同腐蚀时间后的电化学阻抗谱

Fig.6 Nyquist (a) and Bode (b, c) plots of 2A12-T4 aluminum alloy after corrosion for different time

4 结论

(1) 2A12-T4铝合金在盐雾环境下的腐蚀失重量与腐蚀时间符合幂指数关系：$W=0.46t^{0.61}$，幂指数小于1，说明腐蚀产物对腐蚀过程具有阻碍作用。

(2) 在腐蚀初期，表面液膜中Cl^-使钝化膜发生局部破坏，铝合金发生点腐蚀，形成颗粒状的Al_2O_3腐蚀产物，颗粒状腐蚀产物相互汇聚形成树枝状的疏松腐蚀产物薄层与腐蚀产物鼓包；该阶段I_{corr}不断增大，容抗弧收缩，且腐蚀24 h后在低频区出现了感抗弧。

(3) 进入全面腐蚀阶段，电化学反应生成了大量的$Al(OH)_3$，致使树枝状的疏松腐蚀产物薄层增厚，转变为疏松堆叠的块状腐蚀产物层；由于腐蚀产物层对腐蚀介质渗透与去极化过程的阻碍，I_{corr}减小，容抗弧扩大。

(4) 在腐蚀中、后期，$AlCl_3$等腐蚀产物填充于腐蚀产物层的间隙中，导致外层疏松腐蚀产物脱落，腐蚀产物层减薄，剩余腐蚀产物层对腐蚀过程的阻碍作用减弱，I_{corr}增大，容抗弧发生收缩。

参考文献

[1] 赵飞. 2A12铝合金时效成形的微观组织及力学性能 [D]. 大连: 大连理工大学, 2010

[2] 李春胜, 黄德彬. 金属材料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

[3] 刘斌, 郑秋, 党朋等. 铝合金在架空导线领域的应用及发展 [J]. 电线电缆, 2012, 4: 10

[4] Wang Z, Teng M A, Wei H A N, et al. Corrosion behavior on aluminum alloy LY12 in simulated atmospheric corrosion process [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007, 17(2): 326

[5] 柳文林, 穆志韬, 金平. Accelerated corrosion test and corrosion failure distribution model of aircraft structural aluminum alloy [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2006, 16(A3): 1485

[6] 韩德盛, 贾欣茹. LY12铝合金在模拟海洋大气环境中的加速腐蚀试验 [J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(12): 926

[7] 韩德盛, 李荻. 海洋大气湿度对LY12铝合金初期腐蚀的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(3): 134

[8] 韩德盛, 李荻. 温度对LY12铝合金海洋大气初期腐蚀行为的影响 [J]. 材料保护, 2007, 40(6): 7

[9] 李涛, 吴立凡, 李相前等. Cl^-浓度对2A12铝合金电化学行为的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(4): 256

[10] Vera R, Delgado D, Rosales B M. Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors: Part 1. Aluminium and AA6201 alloy [J]. Corros. Sci., 2006, 48(10): 2882

[11] Vilche J R, Varela F E, Acuna G, et al. A survey of Argentinean atmospheric corrosion: I—Aluminium and zinc samples [J]. Corros. Sci., 1995, 37(6): 941

[12] Dan Z, Takigawa S, Muto I, et al. Applicability of constant dew point corrosion tests for evaluating atmospheric corrosion of aluminiumalloys [J]. Corros. Sci., 2011, 53(5): 2006

[13] 李慧艳, 方月华, 肖葵等. 7A04和2A12铝合金在吐鲁番干热大气环境中的腐蚀行为 [J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(11): 1098

[14] 马腾, 王振尧, 韩薇. 铝和铝合金的大气腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(3): 155

